

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-212215

(43)Date of publication of application : 03.08.1992

(51)Int.CI.

H01B 13/00  
C01G 29/00  
C04B 35/00  
// H01B 12/04

(21)Application number : 03-051332

(22)Date of filing : 15.03.1991

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(72)Inventor : KAMIYAMA MUNETSUGU

SATO KENICHI

HIKATA TAKESHI

(30)Priority

Priority number : 02 77467 Priority date : 26.03.1990 Priority country : JP  
02104304 18.04.1990 JP  
03 11127 31.01.1991 JP

JP

## (54) MANUFACTURE OF BISMUTHAL OXIDE SUPERCONDUCTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a bismuthal oxide superconductor being excellent in both its critical current density and its critical current in a manufacture of the bismuthal oxide superconductor comprising the steps of filling raw material powder in a metallic sheath, plastically processing them to produce wire rods followed by heat-treatment.

CONSTITUTION: Prior to the step of plastic process to produce wire rods raw powder is heat-treated in such a way that the ratio of the 2212 phase, whose composition ratio of Bi or (Bi, Pb):Sr:Ca:Cu being approximately equal to 2:2:1:2, to the 2223 phase, whose corresponding composition ratio being approximately equal to 2:2:2:3, is adjusted to be in the range from 75 to 90: from 10 to 25.

(45)発行日 平成12年8月7日(2000.8.7)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I		
H01B 13/00	565	H01B 13/00	565	D
C01G 1/00	ZAA	C01G 1/00	ZAA	S
C04B 35/495	ZAA	H01B 12/04	ZAA	
// H01B 12/04	ZAA	C04B 35/00	ZAA	J

請求項の数10 (全5頁)

(21)出願番号	特願平3-51332
(22)出願日	平成3年3月15日(1991.3.15)
(65)公開番号	特開平4-212215
(43)公開日	平成4年8月3日(1992.8.3)
審査請求日	平成10年3月3日(1998.3.3)
(31)優先権主張番号	特願平2-77467
(32)優先日	平成2年3月26日(1990.3.26)
(33)優先権主張国	日本 (JP)
(31)優先権主張番号	特願平2-104304
(32)優先日	平成2年4月18日(1990.4.18)
(33)優先権主張国	日本 (JP)
(31)優先権主張番号	特願平3-11127
(32)優先日	平成3年1月31日(1991.1.31)
(33)優先権主張国	日本 (JP)

(73)特許権者	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 上山 宗謙
(72)発明者	大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友 電気工業株式会社 大阪製作所内 佐藤 謙一
(72)発明者	大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友 電気工業株式会社 大阪製作所内 日方 威
(72)発明者	大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友 電気工業株式会社 大阪製作所内 100064746 弁理士 深見 久郎 (外4名)
(74)代理人	審査官 酒井 美知子

最終頁に続く

## (54)【発明の名称】ビスマス系酸化物超電導体の製造方法

1

## (57)【特許請求の範囲】

【請求項1】  $B_i - S_r - C_a - Cu$  または  $(B_i, P_b) - S_r - C_a - Cu$  の組成における 2223組成を有する 2223相を、金属シース中において生成させる、ビスマス系酸化物超電導体の製造方法であって、前記組成における 2212組成を有する 2212相を主体としながら部分的に 2223相が生成された超電導相および非超電導相が混合された原料を準備し、前記原料を粉碎し、粉碎された前記原料を金属シース中に充填し、前記原料が充填された前記金属シースに対して、塑性加工および熱処理を施す、各ステップを備える、ビスマス系酸化物超電導体の製造方法。

【請求項2】 前記原料を準備するステップにおいて、前記超電導相が、2.2.1.2相:2.2.2.3相=7.5~9.0:1.0~2.5の比率で 2212相および 2223相を

含む、請求項1に記載のビスマス系酸化物超電導体の製造方法。

【請求項3】 前記原料を粉碎するステップと前記原料を金属シース中に充填するステップとの間に、前記原料を脱ガス処理するステップをさらに備える、請求項1または2に記載のビスマス系酸化物超電導体の製造方法。

【請求項4】 前記熱処理は、前記塑性加工の後に実施される、請求項1ないし3のいずれかに記載のビスマス系酸化物超電導体の製造方法。

【請求項5】 前記塑性加工および熱処理を施すステップは、複数回繰り返される、請求項1ないし4のいずれかに記載のビスマス系酸化物超電導体の製造方法。

【請求項6】 前記熱処理が気流中で実施される、請求項1ないし5のいずれかに記載のビスマス系酸化物超電導体の製造方法。

10

【請求項7】 前記脱ガス処理が高温短時間の熱処理によって実施される、請求項3に記載のビスマス系酸化物超電導体の製造方法。

【請求項8】 前記脱ガス処理が減圧雰囲気下の熱処理によって実施される、請求項3または7に記載のビスマス系酸化物超電導体の製造方法。

【請求項9】 前記金属シースに充填される前記原料の粉末は、最大粒径が2.0  $\mu\text{m}$ 以下であり、平均粒径が1.0  $\mu\text{m}$ 以下である、請求項1ないし8のいずれかに記載のビスマス系酸化物超電導体の製造方法。

【請求項10】 前記金属シースが、前記ビスマス系酸化物超電導体と反応せず、かつ低抵抗の金属または合金からなる、請求項1ないし9のいずれかに記載のビスマス系酸化物超電導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、ビスマス系酸化物超電導体の製造方法に関するもので、特に、臨界電流密度の磁場特性が向上されるビスマス系酸化物超電導体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、より高い臨界温度を示す超電導材料として、セラミック系のもの、すなわち酸化物超電導材料が注目されている。

【0003】 たとえば、ビスマス系酸化物超電導材料は、110K程度の高い臨界温度を有することから、その実用化が期待されている。

【0004】 ビスマス系酸化物超電導体には、臨界温度が110Kのものと臨界温度が80Kおよび10Kのものがあることが知られている。また、特に110K相を生成しようとするとき、必然的に非超電導相が一部において現れることも知られている。

【0005】 また、ビスマス系酸化物超電導体において、110K相は、Bi-Sr-Ca-CuまたはBiの一部をPbで置換した(Bi, Pb)-Sr-Ca-Cuの組成における2223組成を有しており、他方、80K相は、同組成における2212組成を有していることが知られている。

【0006】 また、酸化物超電導体を製造する方法において、酸化物超電導体の原料を金属シースに充填した状態で、塑性加工および熱処理を施すことにより、金属シース内の原料を超電導体化する方法がある。この方法は、たとえば長尺の超電導線材を製造するとき、有利に適用される。

【0007】 上述の場合、高い加工度の塑性加工を行うとともに、塑性加工と熱処理とを複数回繰り返すことにより、酸化物超電導体の臨界電流密度が高められることもわかっている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 安価な液体窒素(7

7.3K)を冷却媒体として、ビスマス系酸化物超電導体を安定的に使用するには、110K相である2223相をできるだけ多く生成させることが望ましい。

【0009】 また、超電導体を、たとえば超電導線材として実際に使用する場合には、高い臨界電流密度だけでなく、高い臨界電流を与えることが必要である。たとえば、高い臨界電流を得るだけなら、超電導体の厚みを大きくすればよい。しかしながら、この場合、前述した塑性加工における加工度をそれほど高くできず、塑性加工による臨界電流密度向上の効果をそれほど期待できないため、臨界電流密度が低いという欠点がある。臨界電流密度が低いと、たとえ低い外部磁場であっても、臨界電流密度が低下し、磁場下において高い臨界電流が得られない。

【0010】 また、ビスマス系酸化物超電導体のような酸化物超電導体は、一般的に、磁場が印加された場合、臨界電流密度が大きく低下するという欠点がある。

【0011】 それゆえに、この発明の目的は、110K相である2223相の生成を助長できるとともに、臨界電流密度および臨界電流のいずれにおいても優れた、ビスマス系酸化物超電導体の製造方法を提供しようすることである。

【0012】 この発明の他の目的は、磁場下での臨界電流密度を向上させることができるビスマス系酸化物超電導体の製造方法を提供しようすることである。

【0013】

【課題を解決するための手段】 この発明は、Bi-Sr-Ca-Cuまたは(Bi, Pb)-Sr-Ca-Cuの組成における2223組成を有する2223相を、金属シース中において生成させる、ビスマス系酸化物超電導体の製造方法に向けられるものであって、上述した技術的課題を解決するため、次のようなステップを備えていることを特徴としている。すなわち、この発明にかかる製造方法は、前記組成における2212組成を有する2212相を主体としながら部分的に2223相が生成された超電導相および非超電導相が混合された原料を準備するステップと、前記原料を粉碎するステップと、粉碎された前記原料を金属シース中に充填するステップと、前記原料が充填された前記金属シースに対して、塑性加工および熱処理を施すステップと、を備えていることを特徴としている。

【0014】

【作用】 非超電導相が超電導相である2223相の間に沿って非常に細かく分散されていると、このように分散された非超電導相が、ビスマス系酸化物超電導体における臨界電流密度の磁場特性を著しく向上させることができた。この発明は、このような知見に基づき、上述のような構造のビスマス系酸化物超電導体を製造するための方法を提供しようとするものである。

50 【0015】 この発明において、2212相を主体とす

る超電導相および非超電導相が混合された原料を、金属シースに充填する前に、原料中に2223相を部分的に生成させ、しかる後、これを粉碎することは、金属シース中において、2223相を生成させようとする目的と、その中にピンニングサイトとして働く微細な相を分散させる目的とを、同時に達成するものである。すなわち、部分的に生成した2223相は、金属シース中において2223相を成長させる触媒として働くものと考えられる。さらに、そのような触媒が生じた段階で、細かく粉碎することにより、超電導相のうち主となる相である2212相と触媒として働く2223相と非超電導相とが、ともに微細化される。このようにして得られた粉末を、金属シースに充填し、その状態で、塑性加工および熱処理を行なうことにより、金属シース中で一様に2223相を成長させることができると同時に、非超電導相を微細に分散させることができる。このように、相変態と粒成長とを同時に実施することにより、2223相を数十ミクロンの結晶にまで成長させることができる。

## 【0016】

【発明の効果】このように、この発明によれば、2223相がa-b面を長手方向に配向させながら、非超電導相が2223相の中に微細に分散したビスマス系酸化物超電導体を能率的に製造することができる。したがって、製造されたビスマス系酸化物超電導体は、上述のように、分散された非超電導相のために、その臨界電流密度の磁場特性が著しく向上される。それゆえに、このようなビスマス系酸化物超電導体をケーブルやマグネットに問題なく応用することが可能になる。

【0017】また、この発明によれば、熱処理において、110K相である2223相の生成が促進されるので、高い臨界電流および臨界電流密度を示すビスマス系酸化物超電導体を得ることができる。

【0018】この発明において、超電導相が、2212相:2223相=7.5~9.0:10~25の比率で2212相および2223相を含むものを、原料として用いることが、特に好ましい。

【0019】この発明において、金属シース中に充填する前の原料に対して、脱ガス処理すれば、熱処理におけるガスの膨張による金属シースの膨らみがなく、それによって、金属シース中の超電導体にクラック等が発生することを防止できる。したがって、長尺にわたってほぼ均一な超電導特性を有する超電導体を得ることができる。

【0020】上述の脱ガス処理は、減圧雰囲気下において、また、高温短時間の熱処理によって実施されるのが好ましい。

【0021】また、熱処理は、塑性加工の後に実施されるのが、得られたビスマス系酸化物超電導体の好ましい結晶構造を維持できる点で好ましい。

【0022】また、塑性加工および熱処理を施すステッ

プは、複数回繰り返されるのが、臨界電流密度の向上に効果的である。

【0023】また、熱処理は、気流中で実施されるのが好ましい。

【0024】また、金属シースに充填される原料の粉末は、最大粒径が2.0μm以下であり、平均粒径が1.0μm以下であることが、得られた酸化物超電導体において、非超電導相をより微細に分散させることを可能にする。

10 【0025】また、金属シースは、ビスマス系酸化物超電導体と反応せず、かつ低抵抗の金属または合金から構成されることが好ましい。

## 【0026】

【実施例】この発明にかかるビスマス系酸化物超電導体の製造方法を実施するにあたって、まず、Bi-Sr-Ca-Cuまたは(Bi, Pb)-Sr-Ca-Cuの組成における2212組成を有する2212相を主体とする超電導相および非超電導相が混合された原料が用意される。この原料中の超電導相には、10%~25%の2223相が部分的に生成されている。

【0027】次に、上述のような原料が粉碎される。この粉碎により、好ましくは、サブミクロンの粒度とされる。粉碎には、湿式ボールミル、乾式ボールミル、アトライターなどが用いられる。

【0028】なお、非超電導相としては、Sr-Ca-Cu-O、(Ca, Sr)-Pb-O、Ca-Cu-Oのような組成を有するものがある。これらのものは、いずれも、2223相が生成されるとき、同時に(すなわち、in-situに)生成され、それ自身で分散状態となり得る。

【0029】次いで、粉碎された原料粉末は、金属シースに充填される前に、脱ガス処理される。脱ガス処理は、高温短時間の熱処理、好ましくは、減圧雰囲気下の熱処理によって実施される。たとえば、600~850℃で10分から1時間程度の熱処理が適当である。

【0030】次いで、脱ガス処理された原料粉末は、金属シース中に充填される。金属シースは、超電導材料と反応せず、かつ加工性が良好である、という条件を満足する材料であれば、どのような材料から構成されてもよい。たとえば、銀、銀合金、金、または金合金からなるシースが用いられる。また、超電導材料と接触する面のみがこれら金属のいずれかからなる層で被覆された金属シースを用いてもよい。また、金属シースは、超電導体の使用条件で安定化材として機能するものが望ましい。

【0031】上述のように原料が充填された金属シースに対しては、塑性加工および熱処理が施される。上述した熱処理における温度は、熱処理雰囲気により、最適な温度が選択されるので、一義的に定めることはできない。たとえば、熱処理雰囲気の酸素分圧を低くする場合には、広い温度範囲で2223相が生成され得るので、

温度コントロールがたやすくなる。熱処理雰囲気は、通常の大気であつてよいが、好ましくは、通常の大気と同じ成分からなる気流中で熱処理が実施される。特に、熱処理雰囲気において、水分の含有率を低下させることが好ましい。

【0032】また、塑性加工には、たとえば、伸線加工、圧延加工などがある。臨界電流密度を向上させるためには、伸線加工においては、その加工度が80%以上であることが望ましく、圧延加工においても、その加工度が80%以上であることが望ましい。このような塑性加工および熱処理を施すステップは、複数回繰返されることが、臨界電流密度の一層の向上に効果的である。たとえば、圧延加工が複数回実施される場合、1パスの加工度が40%以上であることが望ましい。熱処理が実施された後、再度、圧延加工または伸線加工が行なわれる場合、このような加工における加工度は10%ないし30%程度で十分である。圧延加工は、たとえば、ロールまたはプレスを用いて実施される。

【0033】以下に、この発明に基づき実施した実験例について説明する。

【0034】

#### 実験例1

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO、SrCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>およびCuOを用いて、Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.81:0.40:1.98:2.20:3.01の組成比になるように、これらを配合した。この配合したもの

を、大気中において、700℃で8時間、次いで800℃で10時間、さらに、減圧雰囲気1 Torrにおいて、760℃で8時間、の順に熱処理した。なお、各熱処理後において、それぞれ、粉碎を行なった。

【0035】このようにして得られた粉末を、さらに、

845℃で12時間熱処理した。これによって、2212相および非超電導相の中に、2223相が10%程度

含有された原料を得た。この原料を、湿式ボールミルに

より粉碎し、サブミクロンの粉末を得た。この粉末を、

減圧雰囲気において、800℃で10分間、脱ガス処理

した。

【0036】得られた原料粉末を、直径（外径）12m

mの銀パイプに充填し、直径1mmになるまで伸線加工

を施し、さらに、厚さ0.18mmになるまで圧延加工

を施した。

【0037】次いで、得られたテープ状線材を、848

℃で50時間熱処理し、さらに、厚さ0.13mmにな

るまで、再度、圧延加工し、その後、843℃で50時

間熱処理した。

【0038】得られたテープ状線材の液体窒素中での臨

界電流密度は、外部磁場を印加しない状態では、450

00A/cm<sup>2</sup>であり、0.5テスラの磁場を印加した

場合、24000A/cm<sup>2</sup>であった。

【0039】

#### 実験例2

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO、SrCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>およびCuOを用いて、Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.83:0.42:1.99:2.22:3.03の組成比になるように、これらを配合した。この配合したもの

を、大気中において、700℃で8時間、次いで800

℃で10時間、さらに、減圧雰囲気1 Torrにおいて、760℃で8時間、の順に熱処理した。なお、各熱

処理後において、それぞれ、粉碎を行なった。

【0040】このようにして得られた粉末を、さらに、845℃で12時間熱処理した。これによって、2212相および非超電導相の中に、2223相が10%程度含有された原料を得た。この原料を、湿式ボールミルにより粉碎し、サブミクロンの粉末を得た。この粉末を、減圧雰囲気8 Torrにおいて、700℃で40分間、脱ガス処理した。

【0041】得られた原料粉末を、直径（外径）12mの銀パイプに充填し、直径1mmになるまで伸線加工を施し、さらに、厚さ0.16mmになるまで圧延加工を施した。

【0042】次いで、得られたテープ状線材を、大気中において850℃で6.5時間熱処理した。

【0043】得られたテープ状線材の液体窒素中での臨界電流密度は、22000A/cm<sup>2</sup>であり、1回の熱処理で高い臨界電流密度が得られることがわかった。

【0044】

#### 実験例3

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO、SrCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>およびCuOを用いて、Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.77:0.45:1.96:2.17:2.89の組成比となるように、これらを配合した。この配合したもの

を、大気中において、710℃で10時間、次いで820

℃で12時間、さらに、減圧雰囲気1 Torrにおいて、750℃で1.0時間、の順に熱処理した。なお、各熱

処理後において、それぞれ、粉碎を行なった。

【0045】このようにして得られた粉末を、さらに、845℃で14時間熱処理した。これによって、2212相および非超電導相の中に、2223相が10%程度含有された原料を得た。この原料を、乾式ボールミルに

より粉碎し、平均粒径がサブミクロンの粉末を得た。

【0046】この粉末を、減圧雰囲気8 Torrにおいて、700℃で1時間、脱ガス処理した。

【0047】得られた原料粉末を、直径（外径）6mmの銀パイプに充填し、直径1mmになるまで伸線加工を施し、さらに、厚さ0.16mmになるまで圧延加工を施した。

【0048】次いで、得られたテープ状線材を、酸素：窒素=1:4の気流中において850℃で5.5時間熱処理した。

【0049】得られたテープ状線材の液体窒素中での臨

界電流密度は、 $26000\text{ A/cm}^2$  であり、1回の熱処理で高い臨界電流密度が得られることがわかった。

【0050】

実験例4

実験例2における銀パイプに充填するステップまで、実験例2と同様に実施した。原料粉末が充填された直径(外径) 12 mmの銀パイプを、直径 0.7 mmになるまで伸線加工した。

【0051】次いで、得られた断面円形の線材を、酸素:窒素 = 1:4 の気流中において  $850^\circ\text{C}$  で 60 時間熱処理した。

【0052】得られた断面円形の線材の液体窒素温度における臨界電流密度は、 $18000\text{ A/cm}^2$  であり、圧延加工を施さず、また1回の熱処理でも、高い臨界電流密度が得られることがわかった。

【0053】

実験例5

実験例4で得られた断面円形の線材を、さらに、厚さ 0.13 mm になるまで圧延加工した。

【0054】次いで、得られたテープ状線材を大気中ににおいて  $840^\circ\text{C}$  で 50 時間熱処理した。

【0055】得られたテープ状線材の液体窒素中での臨界電流密度は、 $38000\text{ A/cm}^2$  であり、特性の一層の向上が可能であった。

【0056】

実験例6

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、および  $\text{Cu}$  の各粉末を、 $\text{Bi} : \text{Pb} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 1.8 : 0.4 : 2.0 : 2.2 : 3.0$  になるように秤量し、混合した。

【0057】次に、 $800^\circ\text{C}$  で 8 時間の熱処理を施し、得られた粉末を 3 等分した。

【0058】このように 3 等分されたものの 1 つは、8

mm

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平1-261230 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. <sup>7</sup>, DB名)

主な分野 H01M 12/00 - 13/00  
C01G 1/00  
C04B 35/00

$60^\circ\text{C}$  で 20 時間の熱処理を施し、 $2212$  相 :  $222$  3 相 =  $60 : 40$  となる粉末とした (試料 No. 1)。

【0059】3 等分されたもののもう 1 つは、 $860^\circ\text{C}$  で 5 時間の熱処理を施し、 $2212$  相 :  $222$  3 相 =  $83 : 17$  となる粉末とした (試料 No. 2)。

【0060】3 等分されたものの最後の 1 つは、 $860^\circ\text{C}$  で 1 時間の熱処理を施し、 $2212$  相 :  $222$  3 相 =  $95 : 5$  となる粉末とした (試料 No. 3)。

【0061】これら得られた粉末を、それぞれ、最大粒径が  $1.8 \mu\text{m}$ 、平均粒径が  $0.8 \mu\text{m}$  となるように粉碎した。

【0062】その後、得られた粉末を、それぞれ、外径 6.0 mm、内径 4.0 mm の銀パイプに充填し、次いで、直径 1.0 mm になるまで伸線し、さらに、厚さ 0.3 mm になるまで圧延加工し、次に、 $845^\circ\text{C}$  で 50 時間熱処理し、さらに、厚さ 0.15 mm になるまで圧延加工し、次いで、 $845^\circ\text{C}$  で 50 時間の熱処理を再び施した。

【0063】このようにして得られた各線材について、それぞれ、 $77.3\text{ K}$  の温度下において、零磁場における臨界電流および臨界電流密度の測定を行なった。

【0064】その結果、試料 No. 1 においては、 $22\text{ A}$  の臨界電流および  $18000\text{ A/cm}^2$  の臨界電流密度が、試料 No. 2 においては、 $48\text{ A}$  の臨界電流および  $40000\text{ A/cm}^2$  の臨界電流密度が、試料 No. 3 においては、 $24\text{ A}$  の臨界電流および  $20000\text{ A/cm}^2$  の臨界電流密度が得られた。

【0065】このように、 $2212$  相 :  $222$  3 相 =  $75 : 90 : 10 \sim 25$  の条件を満たす試料 No. 2 において、他のものに比べて、より高い臨界電流およびより高い臨界電流密度を示す酸化物超電導線材が得られる。